

**NOVEL POLYMER AND ITS PRODUCTION****Publication number:** JP60228516**Publication date:** 1985-11-13**Inventor:** KAWAKUBO FUMIO; KOUNOO MIYAKO; YUKIMOTO SADA0; ISAYAMA KATSUHIKO**Applicant:** KANEGAFUCHI CHEMICAL IND**Classification:**

**- international:** C08F2/00; C08F2/02; C08F2/38; C08F4/00; C08F4/04; C08F4/28; C08F4/32; C08F4/42; C08F4/72; C08F283/00; C08F283/06; C08G77/46; C09J151/00; C08F2/00; C08F2/02; C08F2/38; C08F4/00; C08F283/00; C08G77/00; C09J151/00; (IPC1-7): C08F2/00; C08F2/02; C08F2/38; C08F4/04; C08F4/32; C08F4/72; C08F283/00; C09J3/14

**- european:** C08F283/00; C08F283/00A2

**Application number:** JP19840084848 19840426**Priority number(s):** JP19840084848 19840426**Also published as:**

EP0159715 (A:

US4618656 (A:

EP0159715 (A:

EP0159715 (B:

Report a data error he

**Abstract of JP60228516**

**PURPOSE:** To obtain a polymer excellent in tensile properties, by polymerizing a specified polymerizable monomer mixture in the presence of an organic polymer having a reactive silicon functional group with the aid of a radical polymerization initiator having a reactive silicon functional group, etc.

**CONSTITUTION:** The purpose polymer is obtained by copolymerizing a polymerizable monomer (e.g., acrylic acid) with a compound having at least two independent polymerizable groups in the molecule (e.g., polyethylene glycol diacrylate) in the presence of an organic polymer having at least one reactive silicon functional group in the molecule, represented by formula I (wherein R<4> is a 1-20C alkyl, aryl, or a like group, X is hydroxyl or a hydrolyzable group, a is 0 or 1-3, b is 0 or 1-2, and m is 0-18) or a like formula, with the aid of a radical polymerization initiator having a reactive silicon functional group (e.g., a compound of formula II) and/or a chain transfer agent (a compound of formula III) to obtain the purpose polymer.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

## ⑫ 特許公報(B2) 平2-42367

⑬ Int. Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑭公告
C 08 F 283/06	MQU	7142-4J	平成2年(1990)9月21日
2/38	MCN	8215-4J	
4/04	MEG	7921-4J	
4/32	MET	7921-4J	
// C 08 G 77/46	NUL	6609-4J	

発明の数 1 (全19頁)

⑮発明の名称 新規重合体の製造法

⑯特 願 昭59-84848

⑰公 開 昭60-228516

⑱出 願 昭59(1984)4月26日

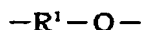
⑲昭60(1985)11月13日

⑳発 明 者	川 久 保 文 夫	兵庫県神戸市須磨区西落合6-1番68-404号
㉑発 明 者	高 野 尾 美 也 子	兵庫県神戸市垂水区つつじが丘4-8-1-2-1401
㉒発 明 者	行 本 定 生	兵庫県神戸市垂水区本多聞5-1番174-202
㉓発 明 者	諫 山 克 彦	兵庫県神戸市北区筑紫ヶ丘4-8-7
㉔出 願 人	鐘淵化学工業株式会社	大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
㉕代 理 人	弁理士 鈴江 武彦	外4名
審 査 官	柿 崎 良 男	

1

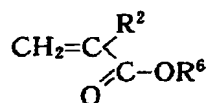
## ⑳特許請求の範囲

1 分子内に少なくとも1個の反応性シリコン官能基を有する主鎖が本質的に式



(式中、R<sup>1</sup>は炭素数が1～8である2価の炭化水素基)

で示される繰り返し単位を含むアルキレンオキシド重合体の存在下に、一般式



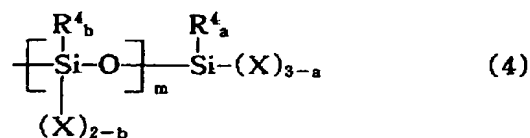
(式中、R<sup>2</sup>は水素原子、ハロゲン原子または炭素数が1～10の置換または非置換の1価の脂肪族炭化水素基、R<sup>6</sup>は炭素数が1～20の置換または非置換の1価の脂肪族もしくは芳香族炭化水素基)

で表わされるビニル単量体を含む重合性単量体を重合させるにあたり、分子内に少なくとも2個以上の独立した重合性官能基を有する化合物を共存させ、かつ反応性シリコン官能基を有するラジカル重合開始剤および／または反応性シリコン官能基を有する連鎖移動剤を使用することを特徴とする新規重合体の製造法。

2

2 アルキレンオキシド重合体が、反応性シリコン官能基を分子の末端に有し、かつ分子量が3000～15000である特許請求の範囲第1項記載の重合体の製造法。

3 反応性シリコン官能基が、一般式



10

(式中、R<sup>4</sup>は炭素数が1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基から選ばれる1価の炭化水素基、Xは水酸基または異種もしくは同種の加水分解可能な基、aは0、1、2または3から選ばれる整数、bは0、1または2から選ばれる整数、mは0～18から選ばれる整数)

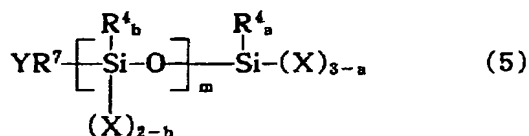
である特許請求の範囲第1項記載の重合体の製造法。

4 反応性シリコン官能基を有するラジカル重合開始剤が、一般式(4)で表わされる官能基を有するアゾ系または過酸化物系の化合物である特許請求の範囲第1項記載の重合体の製造法。

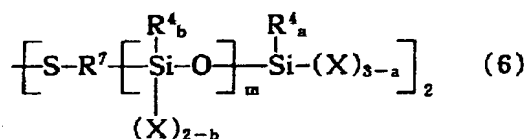
5 反応性シリコン官能基を有する連鎖移動剤が、一般式

3

4



(式中、 $\text{R}^7$ は炭素数が1~20の脂肪族不飽和基を含み2価の炭化水素基、 $\text{Y}$ は $10^{-3}$ を越える連鎖移動恒数を持ち、遊離ラジカルにより活性化される基、 $\text{R}^4$ 、 $\text{X}$ 、 $a$ 、 $b$ および $m$ は前記に同じ) および、一般式



(式中、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{X}$ 、 $a$ 、 $b$ および $m$ は前記に同じ)

で表わされる化合物からなる群から選ばれる1種または2種以上からなる特許請求の範囲第1項記載の重合体の製造法。

6 加水分解可能な基 $\text{X}$ がアルコキシ基である特許請求の範囲第3項または第5項記載の重合体の製造法。

7 反応性シリコン官能基を有する連鎖移動剤がメルカプト基を有する化合物である特許請求の範囲第5項記載の重合体の製造法。

#### 発明の詳細な説明

##### 〔発明の目的〕

本発明は、湿気により硬化し、引張物性が改善されたゴム状弾性体もしくは樹脂状硬化物となる新規な重合体に関する。更に詳しくは、分子中に少なくとも1個の反応性シリコン官能基を有する有機重合体の存在下に各種ビニル系単量体を重合させるにあたり、分子中に少なくとも2個以上の重合性官能基を有する化合物を共存させ、かつ、反応性シリコン官能基を有するラジカル重合開始剤および/または反応性シリコン官能基を有する連鎖移動剤を使用することにより得られる新規な重合体及びその製造方法に関する。

##### 〔従来の技術〕

本発明者等は、先に、分子中に少なくとも1個の反応性シリコン官能基を有する有機重合体の存在下に各種ビニル系単量体を重合させて得られる新規な重合体に関し提案を行った(特願昭57-

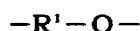
189432)。該提案により得られる重合体は、分子中に少なくとも1個の反応性シリコン官能基を有する有機重合体の性能の改善に効果が見られ、特に主鎖がポリエーテルである該重合体の耐候性の改

5 善には顕著な効果が認められる。しかしながら、該重合体から得られる硬化物の引張物性については必ずしも満足のいくものではなく、分子中に少なくとも1個の反応性シリコン官能基を有する有機重合体に比較すると、特に破断時の伸びが著しく  
10 少なく、劣っていた。伸びが少ないことにより該重合体の用途は大幅に限定され、例えば分子中に少なくとも1個の反応性シリコン官能基を有する有機重合体を使用されている用途の1つである密封材組成物としては、實際上、使用は困難であつた。  
15 た。

##### 〔発明の構成〕

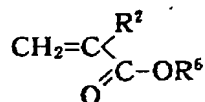
本発明者等は、該重合体の引張物性の改善、特に伸びの改善につき鋭意検討を重ねた結果、本発明に到達した。

20 即ち本発明は、分子内に少なくとも1個の反応性シリコン官能基を有する主鎖が本質的に式



(式中、 $\text{R}^1$ は炭素数が1~8である2価の炭化水素基)

25 で示される繰り返し単位を含むアルキレンオキシド重合体の存在下に、一般式



30

(式中、 $\text{R}^2$ は水素原子、ハロゲン原子または炭素数が1~10の置換または非置換の1価の脂肪族炭化水素基、 $\text{R}^6$ は炭素数が1~20の置換または非置換の1価の脂肪族もしくは芳香族炭化水素基)

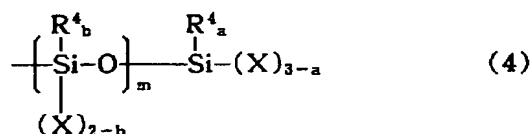
35

で表わされるビニル単量体を含む重合性単量体を重合させるにあたり、分子内に少なくとも2個以上の独立した重合性官能基を有する化合物を共存させ、かつ反応性シリコン官能基を有するラジカル  
40 重合開始剤および/または反応性シリコン官能基を有する連鎖移動剤を使用することを特徴とする新規な重合体の製造法および得られる重合体組成物に関する。

分子内に少なくとも1個の反応性シリコン官能

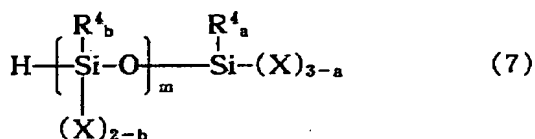
基を有する有機重合体は、たとえば特公昭45-36319、同46-12154、同49-32673、特開昭50-156599、同51-73561、同54-6096、同55-13767、同55-13768、同55-82123、同55-123620、同55-125121、同55-131021、同55-131022、同55-135135、同55-137129等で提案されている方法で得ることが出来るが、本発明においては主鎖が実質的にポリエーテルである重合体を用いる。好ましくは主鎖が実質的にポリエーテル、エーテル-エステルブロック共重合体で、分子量300~30000のものである。更に好ましいのは、分子量が500~15000のアルキレンオキシド重合体であり、かつ反応性シリコン官能基が分子の末端に結合したものである。

ここでいう反応性シリコン官能基とは、珪素原子と結合した加水分解性基やシラノール基のように湿分や架橋剤の存在下、必要に応じて触媒等を使用することにより縮合反応を起こす基と定義でき、代表的には、一般式(4)



(式中、R<sup>4</sup>は炭素数が1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基から選ばれる1個の炭化水素基、Xは水酸基または、異種もしくは同種の加水分解可能な基、aは0, 1, 2または3から選ばれる整数、bは0, 1または2から選ばれる整数、mは0~18から選ばれる整数)で表わされる基である。

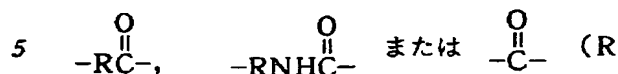
このような反応性シリコン官能基を有するアルキレンオキシド重合体は、たとえば一般式(7)



(式中、R<sup>4</sup>、X、a、bおよびmは前記と同じ)で表わされる水素化シリコン化合物を、一般式(8)



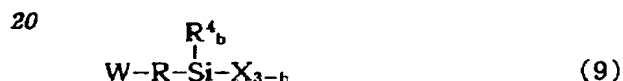
(式中、Zは-R-、-ROR-、 $-\text{ROC}(=\text{O})-$ 、



は同種または異種の炭素数1~20の2価の炭化水素基)、R<sup>2</sup>は前記と同じ、cは0または1の整数)で示されるオレフィン基を有するアルキレンオキシド重合体に、塩化白金酸のような白金系化合物を触媒として所謂ヒドロシリル化反応により付加させることにより製造することができる。

前記以外の、反応性シリコン官能基を有するアルキレンオキシド重合体を製造する方法としては

- (i) 水酸基末端アルキレンオキシド重合体にトルエンジイソシアネートのようなポリイソシアネート化合物を反応させてイソシアネート基末端アルキレンオキシド重合体とし、その後、該イソシアネート基に一般式(9)



(式中、Wは水酸基、カルボキシル基、メルカプト基およびアミノ基(1級または2級)から選ばれた活性水素含有基、b、R<sup>4</sup>、R、Xは前記と同じ)で示されるシリコン化合物のW基を反応させる方法、

- (ii) 一般式(8)で示されるオレフィン基を有するアルキレンオキシド重合体のオレフィン基に、Wがメルカプト基である一般式(9)で示されるシリコン化合物のメルカプト基を付加反応させる方法、および

- (iii) 水酸基末端アルキレンオキシド重合体の水酸基に一般式



(式中、R<sup>4</sup>、R、X、bは前記と同じ)を反応させる方法、

などが具体的にあげられるが、本発明ではこれら上述の方法に限定されるものではない。

一般式(7)におけるR<sup>4</sup>は炭素数1~20の同種または異種の1個の炭化水素基であり、その具体例としては、たとえばメチル、エチルなどのアルキ

7

ル基；シクロヘキシルなどのシクロアルキル基；フェニル基などのアリアル基；ベンジル基などのアルキル基などがあげられる。

さらにR'は一般式



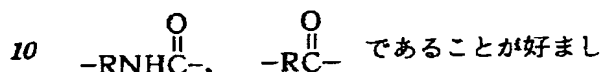
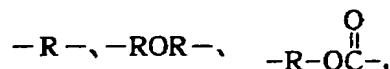
(R'は炭素数1~20の同種または異種の1価の炭化水素基を表わす)で示されるトリオルガノシロキシ基であつてもよい。また一般式(7)におけるXはシラノール基または異種もしくは同種の加水分解可能な基であり、その具体例としては、たとえばハロゲン基、ハイドライド基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などがあげられる。一般式(7)で示される水素化シリコン化合物の具体例としては、たとえばトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、トリメチルシロキシジクロロシランなどのハロゲン化シラン類；トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、フェニルジメトキシシラン、1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-ヘプタメチル-1, 1-ジメトキシテトラシロキサンなどのアルコキシシラン類；メチルジアセトキシシラン、トリメチルシロキシメチルアセトキシシランなどのアシロキシシラン類；ビス(ジメチルケトキシメート)メチルシラン、ビス(シクロヘキシルケトキシメート)メチルシラン、ビス(ジエチルケトキシメート)トリメチルシロキシシランなどのケトキシメートシラン類；ジメチルシラン、トリメチルシロキシメチルシラン、1, 1-ジメチル-2, 2-ジメチルジシロキサンなどのハイドロシラン類；メチルトリ(イソプロペニルオキシ)シランなどのアルケニルオキシシラン類などがあげられるが、これらに限定されるものではない。

前記一般式(7)で示される水素化シリコン化合物と一般式(8)で示されるオレフィン基を有するアルキレンオキシド重合体とを反応させる方法においては、それらを反応させた後、一部または全部のX基をさらに他の加水分解可能基またはヒドロキシル基に変換することができる。たとえばX基がハロゲン基、ハイドライド基の場合はアルコキシ基、アシルオキシ基、アミノオキシ基、アルケニルオキシ基、ヒドロキシル基などに変換して使用の方が好ましい。一般式(8)において、R<sup>2</sup>は水

8

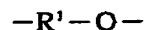
素原子または炭素数1~20の置換もしくは非置換の1価の有機基であるが、水素原子または炭化水素基が好ましく、とくに水素原子であることが好ましい。Zは炭素数1~40、好ましくは1~20の

5 2価の有機基であるが、

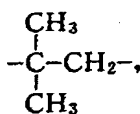
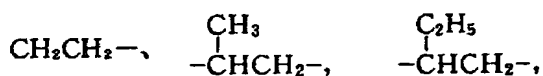


く、とくにメチレン基が好ましい。一般式(8)で示されるオレフィン基を有するアルキレンオキシド重合体の具体的製造法としては、特開昭54-6097号公報において開示されている方法、あるいはエチレンオキシド、プロピレンオキシドなどのエポキシ化合物を重合する際に、アリルグリシジルエーテルなどのオレフィン基含有エポキシ化合物を添加して共重合することにより側鎖にオレフィン基を導入する方法などが例示できる。

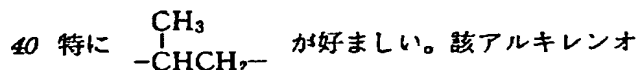
本発明で使用するアルキレンオキシド重合体の主鎖は、本質的に一般式



(式中、R'は2価の有機基であるが、その大部分が炭素数1~4の炭化水素基であるとき最も好ましい)で示される繰返し単位を有するものが好ましい。R'は具体例としては、-CH<sub>2</sub>-, -



35 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-などがあげられる。前記アルキレンオキシド重合体の主鎖は1種だけの繰返し単位からなつていてもよいし、2種以上の繰返し単位よりなつていてもよいが、R'としては



キシド重合体の分子量としては500~30000のものが好ましいが、3000~15000のものがさらに好ましい。

9

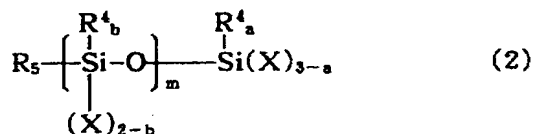
上記の反応性シリコン官能基を有する有機重合体は、単独で使用しても良いし2種またはそれ以上併用することも可能である。また該重合体を50重量%以上含有するような混合物も使用することができる。

本発明で用いられる重合性単量体とは、一般式



(式中、 $\text{R}^2$ は水素原子、ハロゲン原子、または炭素数が1~10の置換または非置換の1価の脂肪族炭化水素基、 $\text{R}^3$ は $\text{R}^2$ と同一の基、置換または非置換の1価の芳香族炭化水素基、アルケニル基、カルボキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトリル基、ピリジル基、アミド基、グリシドキシ基である)

で表わされるビニル系単量体、及び一般式



(式中、 $\text{R}^4$ は炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基から選ばれる1価の炭化水素基、 $\text{R}^5$ は重合性二重結合を有する有機残基、 $\text{X}$ は水酸基または異種もしくは同種の加水分解可能な基、 $a$ は0, 1, 2, または3の整数、 $b$ は0, 1または2の整数である)

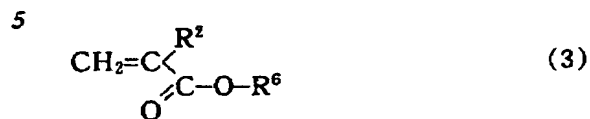
で表わされるビニル系単量体からなる群から選ばれる1種または2種以上の重合性単量体を指す。

(1)式で示されるビニル系単量体としては、具体的にはエチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、クロロブレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリル酸、メタクリン酸、酢酸ビニル、アクリロニトリル、ピリジン、スチレン、クロルスチレン、2-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ベンジル、グリシジルアクリレート、メタクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸ベンジル、グリシジルメタクリレート、ア

10

クリルアミド、メタクリルアミド、 $n$ -メチロールアクリルアミド等が例示できる。

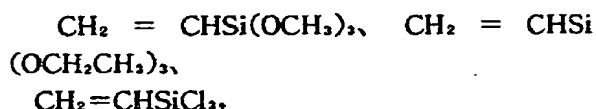
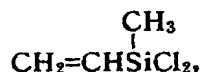
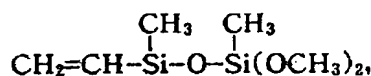
本発明においては、特に密封材組成物および粘着材組成物に応用する場合には、一般式



(式中の $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^6$ は前記に同じ)

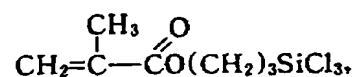
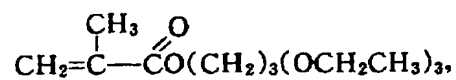
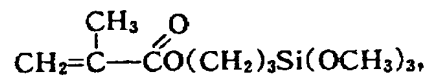
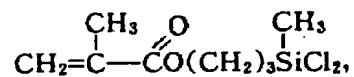
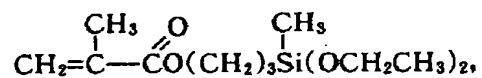
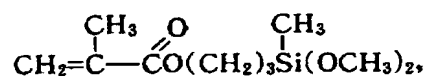
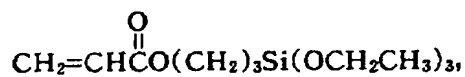
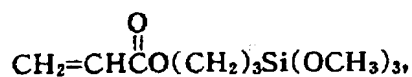
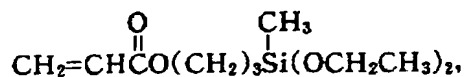
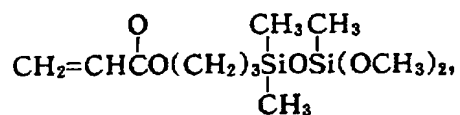
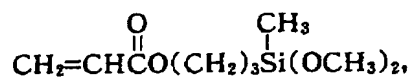
で表わされる所謂アクリル酸もしくはメタクリル酸エステル系の単量体を用い、必要に応じ前記の重合性単量体を併用する。即ち、 $\text{R}^2$ としては水素原子もしくはメチル基が好ましく、また $\text{R}^6$ で表わされる置換または非置換の1価の炭化水素基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、1-エチルプロピル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基、イソオクチル基、3, 5, 5-トリメチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ドデシル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、ジアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基、グリシジル基、テトラヒドロフルフリル基、ベンジル基、等が挙げられるが、 $n$ -ブチル基、2-エチルヘキシル基が好ましい。

(2)式で示されるビニル系単量体としては具体的には



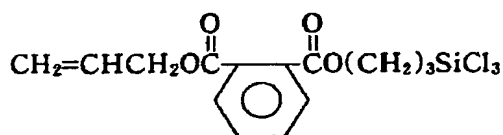
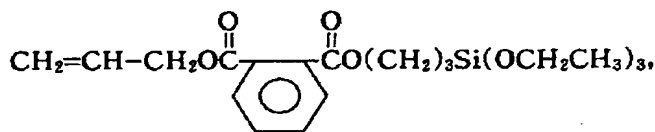
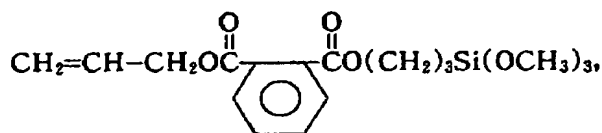
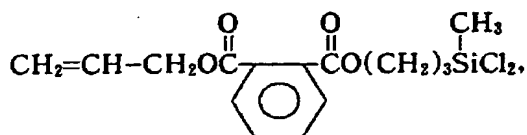
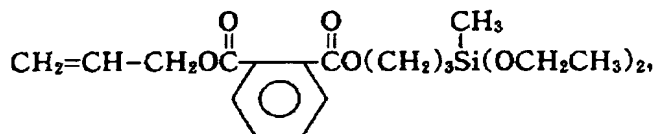
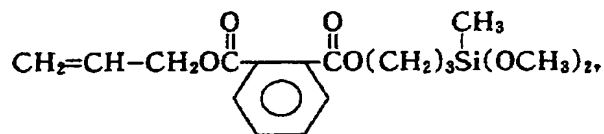
11

12

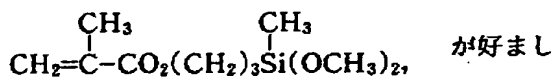
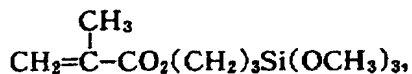


13

14



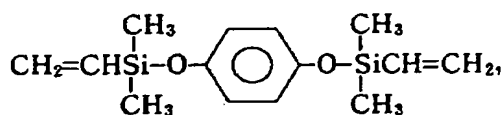
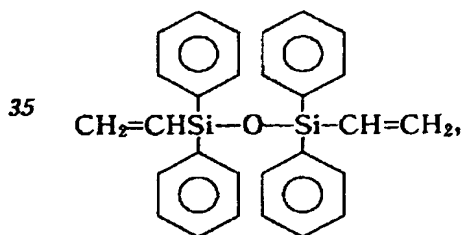
等が例示できるが、特に



い。

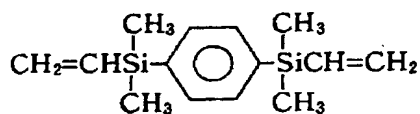
本発明で使用できる、分子内に少なくとも2個以上の重合性官能基を有する単量体としては、ネオ 40  
ペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、1, 5ペンタンジオールジアクリレート、1, 5ペンタンジオールジメタクリレート、1, 6ヘキサンジオールジ

アクリレート、1, 6ヘキサンジオールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリ 30  
プロピレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼン、





15

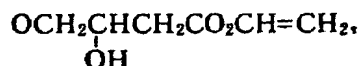
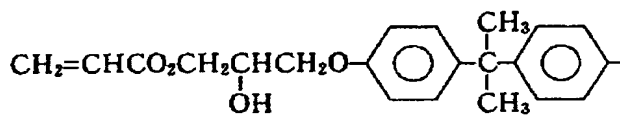
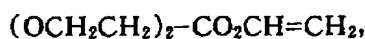
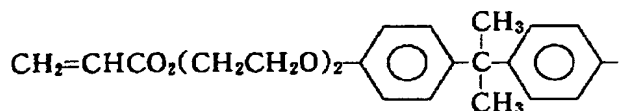


等の所謂、付加型シリコンの原料として使用でき\* 5 製)、

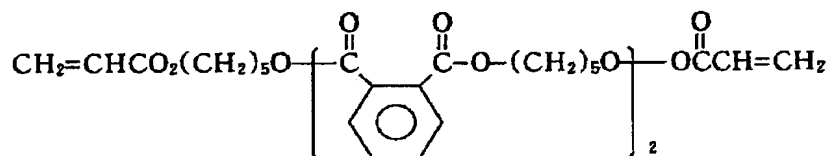
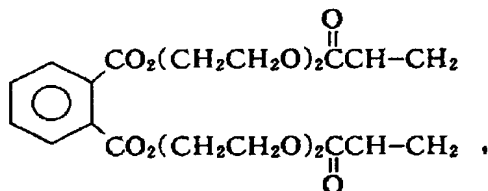
16

\*る、分子中に平均して少なくとも 2 個以上の不飽和基を有するシリコン化合物、

水酸基末端ポリブタジエンのジメタクリレート  
(商品名: NISSO-PB TE2000、日本曹達㈱)



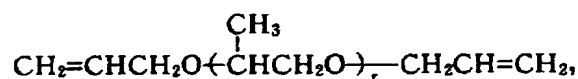
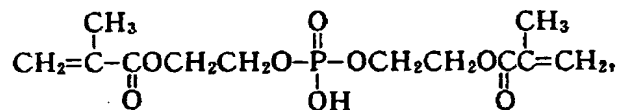
等の多価エポキシ化合物に、エポキシ基に対して \*させたもの、  
等モルのアクリル酸もしくはメタクリル酸を反応\*

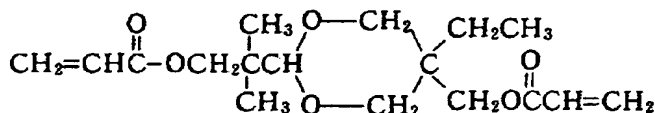


等の水酸基末端のポリエステルに対し、等モルのアクリル酸もしくはメタクリル酸を反応させたもの、

末端水酸基のポリウレタンに、水酸基に対して

等モルのアクリル酸もしくはメタクリル酸を反応させたもの、ジアリルオルソフタレート、ジアリルイソフタレート、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、メチレンビスアクリルアミド、

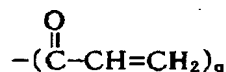
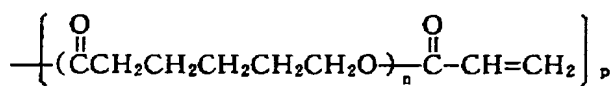
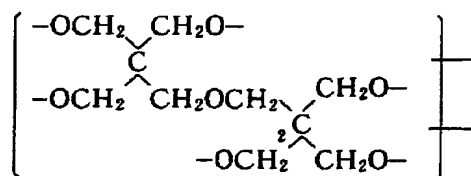




等の特開昭50-13496、同50-149797、同53-136583、同55-13768等の特許公開公報で開示されている重合体、

トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリ

5 \*スリトールトリメタクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌル酸のトリアクリレートまたはトリメタクリレート、トリアリルシアヌレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、



〔商品名：DPCA-20(n=1, p=2, q=4)〕

DPCA-30(n=1, p=3, q=3)〕

DPCA-60(n=1, p=6, q=0)〕

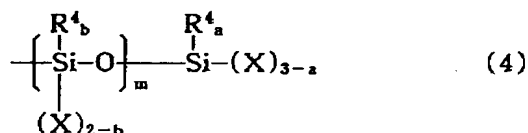
DPCA-120(n=2, p=6, q=0) ; 日本化薬(株)製〕

ジアリルフタレート重合体(商品名：ダイソーダブL、大阪曹達(株)製)

1, 2 ポリブタジエン重合体(商品名：NISSO-PB、日本曹達(株)製)等が例示できる。

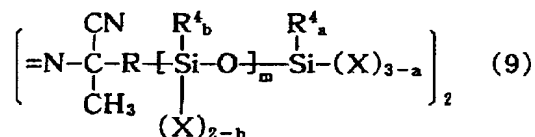
これらのものは単独で使用しても良いし、また2種以上併用することも可能である。使用量としては、(A)成分の重合性単量体100重量部に対し、0.5~50重量部が好ましく、更に好ましくは1~10重量部で使用するのが良い。0.5重量部未満では本発明の目的である引張物性の改善効果は期待できず、また多量に使用すると連鎖移動剤およびラジカル重合開始剤の使用量や重合時の溶剤の存在の有無等の重合条件によっても異なるが、ゲル化し易くなるので好ましくない。

本発明における反応性シリコン官能基を有するラジカル重合開始剤としては、一般式



(式中のR<sup>4</sup>、X、m、a、bは前記に同じ)で表わされる基を有するアゾ系もしくは過酸化物系の化合物が使用できる。

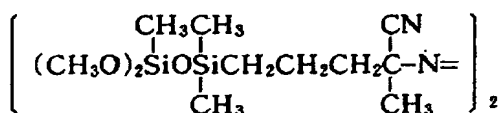
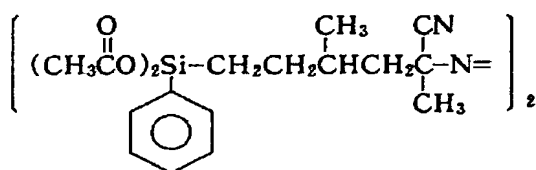
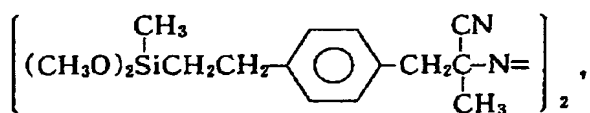
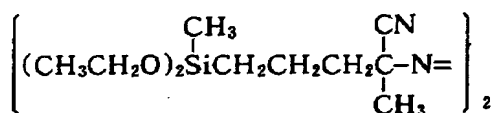
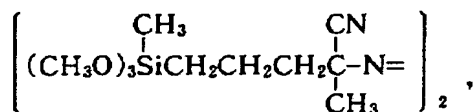
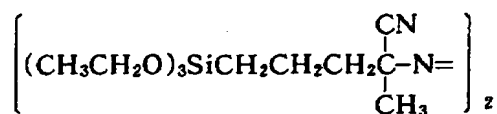
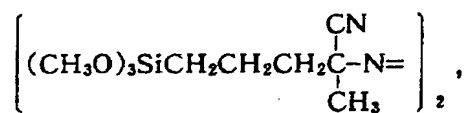
このようなアゾ系のラジカル重合開始剤としては、一般式(9)



(式中のR<sup>4</sup>、X、R、a、b、mは前記に同じ)で表わされる化合物が好ましく、さらにXがメトキシ基、エトキシ基のようなアルコキシ基の場合がとくに好ましい。そのようなアゾ系化合物の具体例としては、

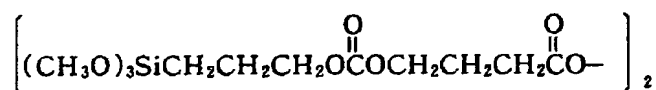
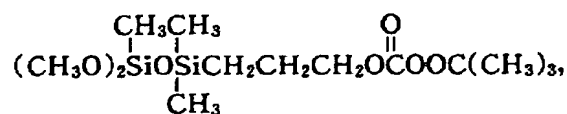
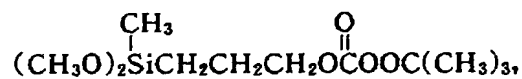
19

20



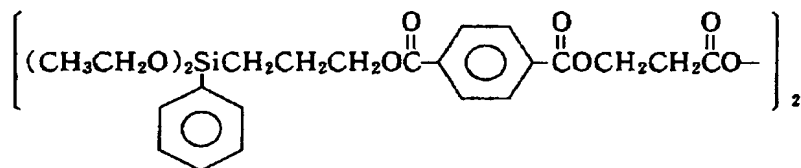
などがあげられるが、それらに限定されるものではない。

一方、過酸化物系のラジカル重合開始剤の具体例としては、



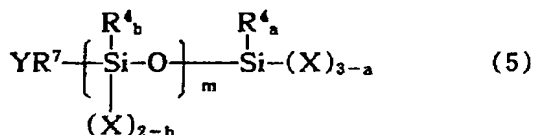
21

22

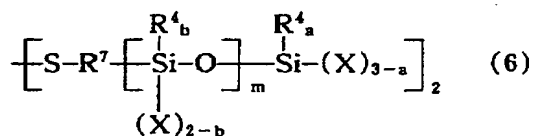


などがあげられるが、それらに限定されるものではない。

本発明における、反応性シリコン官能基を有する連鎖移動剤としては一般式(4) (前記) で表わされる反応性シリコン官能基を有するもので、一般式

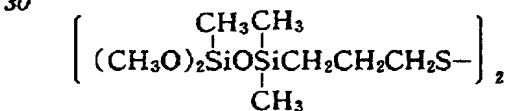
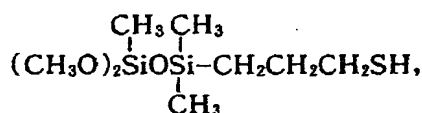
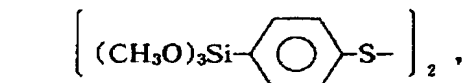
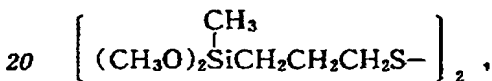
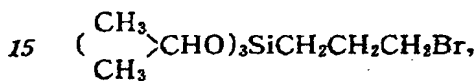
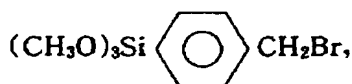
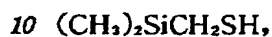
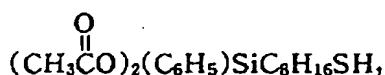
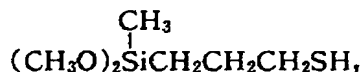


および一般式



(式中の $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^7$ ,  $\text{X}$ ,  $\text{Y}$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $m$ は前記に同じ) で表わされる化合物が例示できる。

式中、 $\text{R}^7$ は炭素数が1~20の脂肪族不飽和基を含め2価の炭化水素基であり、 $\text{Y}$ は $10^{-3}$ を越える連鎖移動恒数を持ち、遊離ラジカルにより活性化される基であり、メルカプト基、臭素原子、アミノ基等が例示できるが、特にメルカプト基が好ましい。これらの化合物の具体例としては、



等が挙げられる。

35 重合は通常の方法で行うことが出来、具体的には前記の反応性シリコン官能基を有するラジカル重合開始剤以外のラジカル開始剤による方法、紫外線やX線、γ線の照射による方法等が採用できる。ラジカル開始剤としては具体的には前記の反応性シリコン官能基を有するラジカル重合開始剤のほかにベンゾイルパーオキシド、ベンゾイル

40 ハイドロパーオキシド、ジ-*tert*-ブチルパーオキシド、ジ-*tert*-ブチルハイドロパーオキシド、アセチルパーオキシド、ラウロイルパーオ

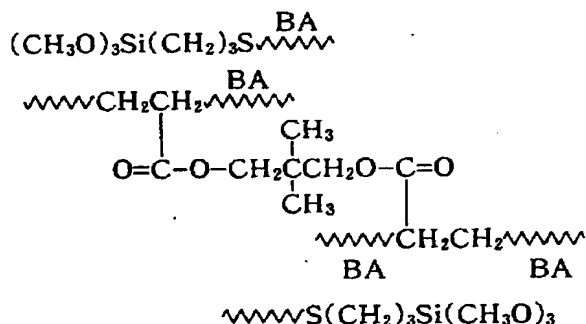
23

キサイド、過酸化水素等のような過酸化化合物；アゾービス・イソプロチロニルのようなアゾ化合物；過硫酸塩、ジ・イソプロピルパーオキシジカルボネートのような過酸化化合物等が挙げられる。溶剤は必要に応じて使用することは可能である。使用する場合は、反応性シリコン官能基を有する有機重合体およびビニル系単量体いずれに対しても不活性な溶剤が好ましく、具体的にはエーテル類、炭化水素類、酢酸エステル類等が挙げられる。重合温度は特に制限はなく、重合方法およびラジカル開始剤による方法の場合は、使用する開始剤種により最適な温度を設定することが出来るが、通常は50～150℃で行うのが好ましい。また必要に応じてメルカプタン類や含ハロゲン化合物の様な連鎖移動剤を前記の反応性シリコン官能基を有する連鎖移動剤と併用して使用することによりビニル系単量体の重合度を調節することも可能である。ビニル系単量体は、全量を一括して仕込んでも良いが、発熱量の調節等の目的で分割または連続的に仕込むことも可能である。

24

\* 上記のような重合処方、即ち多官能単量体を併用して、反応性シリコン官能基を有するラジカル重合開始剤および／または連鎖移動剤の存在下に重合させることにより引張物性が改善され、低モジュラス・高伸びになる理由としては、次のように考えられる。反応性シリコン官能基を有するラジカル重合開始剤、または遊離ラジカルにより活性化された反応性シリコン官能基を有する連鎖移動剤から生成するビニル系重合体の片末端には、必ず反応性シリコン官能基が存在する。その際、多官能単体を共存させておくと該重合体の側鎖にも同様に生成する、片末端に反応性シリコン官能基を有する重合体が結合することになる。多官能単量体としてネオペンチルグリコールジアクリレート、反応性シリコン官能基を有する連鎖移動剤としてγ-メルカプトプロピルトリメトキシシランを使用して、n-ブチルアクリレート(BAとする)を重合させた場合の重合物の構造を模式的に抽くと次の通りになる。

\* 20



勿論、通常のラジカル重合では、このような構造のものばかりが定量的に得ることは難かしく、多官能モノマーが分子中に入らず一方の末端にしか反応性シリコン官能基が入っていない構造のものや多官能単量体は共重合されたが、一方の重合鎖の末端には反応性シリコン官能基が入っていない構造のものや、あるいは両末端ともに反応性シリコン官能基が入っていない構造のもの等の混合物として得られることになる。また本発明の特徴の1つである、反応性シリコン官能基を有する有機重合体の存在下で上記重合を行うことにより、該重合体の重合に及ぼす影響もあり、例えば該重合体へのグラフト重合等も起こる可能性があり、得られる重合体の構造は更に複雑になる。

しかしながら、重合において使用する多官能単量体の量や反応性シリコン官能基を有するラジカル重合開始剤および／または反応性シリコン官能基を有する連鎖移動剤の量を適当に設定することにより、上記したような、分子鎖末端に反応性シリコン官能基を有する、所謂、擬似テレケリック重合体を主成分とするような重合体を得ることは可能で、このような構造の重合体の硬化物は、その構造から推察される如く、架橋点間の分子量が従来技術(特願昭57-189432)に比較して大きくなるため、低モジュラス・高伸びになる。

このようにして得られる新規な重合体は、必要に応じてホワイトカーボン、カーボンブラック、炭酸カルシウム、酸化チタン、タルク、石綿、ガ

25

ラス繊維等のような補強性または非補強性の充填剤や可塑剤および酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、難燃剤等の各種添加剤を混入することにより、接着剤や粘着剤、塗料、密封材組成物、防水材、吹付材、型取り用材料および注型ゴム材料等として有用に使用することができる。なかでも、密封材組成物と粘着剤組成物への応用は特に有用である。

本発明の硬化性弾性体組成物をシーリング材に使用するにあいには必要に応じて可塑剤、充填剤、補強剤、垂れ防止剤、着色剤、老化防止剤、接着促進剤、硬化触媒、物性調整剤などを配合しうる。

可塑剤としては物性の調節、性状の調節などの目的によりジブチルフタレート、ジヘブチルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ブチルベンジルフタレート、ブチルフタリルブチルグリコレートなどのフタル酸エステル類；ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケートなどの非芳香族2塩基酸エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエートなどのポリアルキレングリコールのエステル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェートなどのリン酸エステル類；塩化パラフィン類；アルキルジフェニル、部分水添ターフェニルなどの炭化水素系油などを単独または2種以上混合して使用することができるが、必ずしも必要とするものではない。なおそれら可塑剤は重合体製造時に配合することも可能である。充填剤、補強材としては重質および軽質炭酸カルシウム；脂肪酸、樹脂酸、陽イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤などで表面処理を行つた炭酸カルシウム；炭酸マグネシウム；タルク；酸化チタン；硫酸バリウム；アルミナ；アルミニウム、亜鉛、鉄などの金属粉；ベントナイト；カオリンクレー；ヒュームドシリカ；石英粉；カーボンブラックなどの通常のもを1種または2種以上用いる。とくにヒュームドシリカなど透明性を与える充填剤、補強材を用いると透明性に優れたシーリング材をつくる事も可能である。垂れ防止剤としては水添ヒマシ油誘導体；ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸バリウムなどの金属石ケン類などがあげられるが、使用目的または充填材、補強材の配合によつては

26

不要なばあいがある。着色剤としては必要に応じ通常の無機、有機顔料、染料などが使用できる。物性調整剤としては各種シランカップリング剤、たとえばメチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、 $n$ -プロピルトリメトキシシランなどのアルキルアルコキシシラン類；ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシランなどのアルキルイソプロペノキシシラン類； $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $N$ -( $\beta$ -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシランなどの官能基を有するアルコキシシラン類；シリコーンワニス類；ポリシロキサン類などが必要に応じて添加される。前記物性調整剤を用いることにより、本発明の組成物を硬化させたときの硬度をあげたり、硬度をさげ伸びを出したりしうる。接着促進剤は本発明による重合体自体がガラス、ガラス以外のセラミック類、金属などに対し接着性を有し、また各種プライマーを用いれば広範囲な材料に対し接着させることが可能であるので必ずしも必要ではないが、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、各種シランカップリング剤、アルキルチタネート類、芳香族ポリイソシアネートなどを1種または2種以上用いることにより、さらに多種類の被着体に対しても接着性を改善することができる。硬化触媒としてはテトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネートなどのチタン酸エステル類；ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫ジアセテート、オクチル酸錫、ナフテン酸錫などの有機錫化合物；オクチル酸鉛；ブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、オクチルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミンプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジブ

27

エニルグアニジン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、1, 3-ジアザビシクロ(5, 4, 6)ウンデセン-7(DBU)などのアミン系化合物あるいはそれらのカルボン酸などの塩；過剰のポリアミンと多塩基酸よりえられる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物の反応生成物；アミノ基を有するシランカップリング剤、たとえばγ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシランなどの公知のシラン縮合触媒1種または2種以上を必要に応じて用いればよい。なお、作業性の改善、粘度の低下などの目的で溶剤を配合してもよく、たとえばトルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸セロソルブなどのエステル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトンなどのケトン系溶剤があげられる。それらの溶剤は重合体製造時に用いてもよい。老化防止剤はとくに添加することを要しないが、通常の酸化防止剤、紫外線吸収剤を使用してもよい。かかるシーリング材組成物は、すべての配合成分を予め配合密封保存し、施工後空気中の湿気により硬化する1成分型として調製してもよく、また硬化剤として別途硬化触媒、充填材、可塑剤、水などの成分を予め配合しておき、該配合剤(材)と重合体組成物とを使用前に混合する2成分型として調製することもできる。

前記シーリング材組成物が1成分型のばあい、すべての配合成分が予め配合されるため、水分を含有する配合成分は予め脱水乾燥してから使用するか、または配合混練中に減圧などにより脱水するのが好ましい。

前記シーリング材組成物が2成分型のばあい、重合体を含有する主剤に硬化触媒を配合する必要がないので配合剤中には若干の水分を含有していてもゲル化の心配は少ないが、長期間の貯蔵安定性を必要とする場合には脱水乾燥するのが好ましい。脱水、乾燥方法としては粉状などの固状物の場合は加熱乾燥法、液状物の場合は減圧脱水法または合成ゼオライト、活性アルミナ、シリカゲルなどを使用した脱水法が好適である。また、イソシアネート化合物を少量配合してイソシアネート

28

基と水とを反応させて脱水してもよい。かかる脱水乾燥法に加えてメタノール、エタノールなどの低級アルコール；n-プロピルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどのアルコキシシラン化合物を添加することにより、さらに貯蔵安定性は向上する。

本発明の組成物を粘着剤として用いる場合には必要に応じて前記シーリング材で用いた硬化触媒、老化防止剤、可塑剤、補強材、物性調整剤、溶剤などが使用されうる。また目的によつては、ロジンエステル樹脂、フェノール樹脂、キシレン樹脂、キシレンフェノール樹脂、クマロン樹脂、芳香族系、樹脂族/芳香族共重合系及び脂環族系などの石油樹脂、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、低分子量ポリスチレン樹脂など通常の粘着剤組成物に添加される公知の添加剤を配合してもよい。前記粘着剤組成物はテープ、シート、ラベル、箔などに広く適用しうる。すなわち、たとえば合成樹脂製または変性天然物製のフィルム、紙、あらゆる種類の布、金属箔、金属化プラスチック箔、アスベストまたはガラス繊維布などの基質材料に無溶剤液状型、溶剤型、エマルジョン型またはホットメルト型などの形で前記粘着剤組成物を塗布し、湿気または水分に暴露し、常温硬化または加熱硬化させればよい。

〔実施例および効果〕

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

#### 参考例 1

予め全末端の80%が



子量が8200の反応性シリコン末端プロピレンオキシド重合体100gを反応容器にとり、減圧下脱揮し、窒素置換を行つた後90℃まで加温攪拌しておく。そこへ別に調製しておいたn-ブチルアクリレート92.2g、γ-メタクリルオキシプロピルジメトキシシラン2.8g、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(以下AIBNと略す)5.0gからなる混合溶液を窒素雰囲気下2時間かけて滴下する。滴下

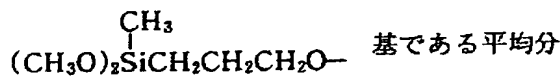
29

終了後、15分後と30分後に、夫々、AIBN0.25gずつを4重量倍のアセトンに溶解し追加する。追加終了後、30分間攪拌を続け、重合反応を終了する。

得られた重合体は微黄色、わずかに濁りのある粘稠な液体で、ガスクロマトグラフィー分析（以下GC分析と略す）による残存モノマー量は0.5%であり、粘度は380ポイズ（23℃）であつた。

#### 参考例 2

予め全末端の80%が



量が8200の反応性シリコン末端プロピレンオキシド重合体100gを反応容器にとり、減圧下脱揮し、窒素置換を行った後90℃まで加温、攪拌しておく。そこへ別に調製しておいた、n-ブチルアクリレート94.5g、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン1.0g、AIBN0.5gからなる混合溶液を窒素雰囲気下、2時間かけて滴下する。滴下終了後、15分後と30分後に、夫々、AIBN0.025gずつを4重量倍のアセトンに溶解し、追加する。追加終了後、30分間攪拌を続け、重合反応を終了する。

得られた重合体は微黄色、透明な粘稠な液体で、GC分析による残存モノマー量は0.4%、粘度は1920ポイズであつた。

#### 参考例 3

滴下する単量体混合溶液が、n-ブチルアクリレート96.9g、γ-メタクリルオキシプロピルジメトキシシラン0.3g、γ-メルカプトプロピルジメトキシシラン1.6g、AIBN0.5gからなる溶液である以外は、参考例2と同じ条件で重合を行った。

得られた重合体は微黄色、透明な粘稠な液体で、GC分析による残存モノマー量は0.7%、粘度は490ポイズ（23℃）であつた。

#### 参考例 4

滴下する単量体混合溶液が、n-ブチルアクリレート93.9g、γ-メルカプトプロピルジメトキシシラン3.5g、ネオペンチルグリコールジアクリレート2.1gおよびAIBN0.5gからなる溶液である以外は参考例2と同じ条件で重合を行った。

得られた重合体は、微黄色、透明な粘稠な液体

30

で、GC分析による残存モノマー量は0.5%、粘度は260ポイズ（23℃）であつた。

#### 比較例 1～3、実施例 1

参考例1～4で得られた重合体100gに対し、脂肪酸処理膠質炭酸カルシウム120g、酸化チタン30g、ジオクチルフタレート60g、水添加ヒマシ油6g、スチレン化フェノール1g、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤1gを加え、3本ペイントロールを3回通し十分に混練した後、別に調製しておいたオクチル酸錫3g、ラウリルアミン1gからなる硬化触媒と混合し、十分に混練する。

JISA-5758に準拠し、2型のH型試験片を作成し、所定の養生を行った後、引張試験を行った。結果を表1に示した。

表 1

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	実施例 1
使用した重合体		参考例 1	参考例 2	参考例 3	参考例 4
H型引張物性	M50 (kg/cm <sup>2</sup> )	1.6	1.2	1.7	1.4
	M150 (kg/cm <sup>2</sup> )	3.7	2.6	3.4	2.8
	T <sub>B</sub> (kg/cm <sup>2</sup> )	3.9	4.6	5.2	5.8
	E <sub>s</sub> (%)	180	320	310	530
	破壊状態	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊

\* M50、M150：夫々、50%、150%引張時のモジュラス

T<sub>B</sub>：破断時の強度、E<sub>s</sub>：破断時の伸び

表1から明らかなように、多官能アクリル系単量体であるネオペンチルグリコールジアクリレートを使用して得られる参考例4の重合体による本発明実施例の引張物性は、該単量体を使用しない比較例1～3に比較して明らかに伸びの改善効果が見られる。

#### 実施例 2～5、比較例 4

滴下させる単量体混合溶液が、表2に示した組成である以外は参考例2と同じ条件で重合を行ない、得られた重合体を使用して実施例1と同じ条件で引張物性の測定を行った。結果を表2に示した。



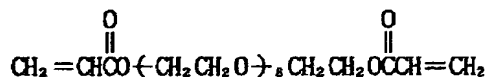
表

2

			実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 4
重合体 特性	単量体 混合溶 液組成	n-ブチルアクリレート	94.2	93.8	94.6	95.4	60.0
		γ-メルカプトプロピル ジメトキシシラン	2.3	//	//	//	//
		アロニクスM6100*	3.0	—	—	—	—
		PEG400DA**	—	3.4	—	—	—
		トリメチロールプロパン トリアクリレート	—	—	2.6	—	37.2
		トリス(2-ヒドロキシエ チル)イソシアヌル酸ト リアクリレート	—	—	—	1.8	—
		ATBN	0.5	//	//	//	//
	粘度(23℃)(ポイズ)		400	500	510	400	重合中に ゲル化
H型引 張物性	M150(kg/cd)		2.6	3.0	3.0	2.8	
	T <sub>g</sub> ( // )		5.6	5.7	5.4	5.8	
	E <sub>s</sub> (%)		500	520	480	540	
	破壊状態		凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊	

註 \* アロニクスM6100：2官能アクリレート（東亜合成化学㈱製）

\*\* PEG400DA：



（日本化薬㈱製）

単量体混合溶液組成の数字の単位は全てグラム

このように、3官能性単量体も好適に使用できる。また、多官能性単量体の使用量を本発明請求範囲外まで増量した比較例4では、重合中に系が増粘し、ゲル化してしまい、引張物性の評価はできなかつた。

実施例 6～10

30 滴下させる単量体混合溶液が表3に示した組成である以外は参考例2と同じ条件で重合を行ない、得られた重合体を使用して実施例1と同じ条件で引張物性の測定を計った。結果を表3に示した。

33

34

表

3

			実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
重合体 特性	単量体 混合溶 液組成	n-ブチルアクリレート	93.3	46.7	—	73.3	—
		2-エチルヘキシルアクリレート	—	46.6	93.3	—	92.8
		エチルアクリレート	—	—	—	20.0	—
		γ-メタクリルオキシプロピルジメトキシシラン	—	—	—	—	0.5
		γ-メルカプトプロピルジメトキシシラン	3.5	//	//	//	//
		トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌ酸トリアクリレート	2.7	//	//	//	//
		AIBN	0.5	//	//	//	//
	粘度(23°C)(ポイズ)		270	260	240	300	240
H 型引 張物性	M150(kg/cm <sup>2</sup> )		3.0	2.8	2.5	3.1	3.5
	T <sub>B</sub> ( // )		6.4	6.2	6.1	6.5	6.0
	E <sub>B</sub> (%)		520	560	550	540	480
	破壊状態		凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊

実施例 11~15

滴下させる単量体混合溶液が表 4 に示した組成である以外は参考例 2 と同じ条件で重合を行な

い、得られた重合体を使用して実施例 1 と同じ条件で引張物性の測定を行った。結果を表 4 に示した。

表

4

			実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15
重合体 物性	単量体 混合溶 液組成	n-ブチルアクリレート	93.2	92.7	93.2	91.2	91.2
		γ-メルカプトプロピルジメトキシシラン	3.5	—	3.5	—	1.5
		ネオペンチルグリコールジアクリレート	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
		AIBN	0.5	—	—	—	—
		反応性シリコン官能基含有アゾ系重合開始剤*	—	4.5	—	—	4.5
		ペイゾイルパーオキサイド	—	—	0.5	—	—
		反応性シリコン官能基含有過酸化化合物系重合開始剤**	—	—	—	5.5	—
	粘度(23°C)(ポイズ)		290	490	260	350	250

		実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
H型引張物性	M150(kg/cm <sup>2</sup> )	2.9	2.6	2.9	2.7	3.4
	T <sub>B</sub> ( // )	6.1	5.7	6.0	5.9	6.2
	E <sub>B</sub> (%)	500	470	520	490	450
	破壊状態	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊

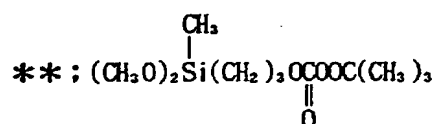
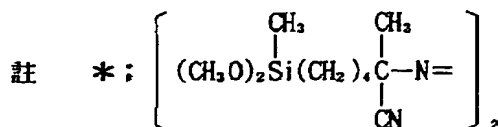
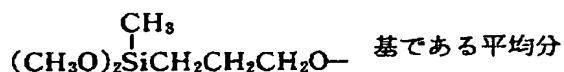


表4から明らかなように、反応性シリコン官能基を有するラジカル重合開始剤も多官能性単量体と併用して好適に使用出来ることがわかる。また、該重合開始剤と反応性シリコン官能基を有する連鎖移動剤との併用も効果的である。

#### 実施例 16

全末端の80%が



子量が12000の反応性シリコン末端、プロピレンオキシド重合体を使用する以外は参考例4と同じ条件で重合を行なった。

得られた重合体は微黄色、透明な粘稠な液体でGC分析による残存モノマー量は0.4%、粘度は350ポイズ(23℃)であった。また、実施例1と同様の評価を行なったところM150=2.9kg/cm<sup>2</sup>、T<sub>B</sub>=5.7kg/cm<sup>2</sup>、E<sub>B</sub>=580%の良好な引張物性を示した。

#### 比較例 5

実施例5に記載された単量体組成の溶液100gを調製し、そのうち30gを予め窒素置換されている反応容器に仕込み、窒素雰囲気下90℃に加熱する。10~20分で発熱が起こり、系の粘度が上昇するが、系が安定した後、残りの溶液を2時間かけて滴下する。滴下終了後、15分後と30分後に夫々AIBN0.25gを4重量倍のアセトンに溶解し、追加する。追加終了後、30分間攪拌を続け重合反応を終了する。得られた重合体は無色透明の粘稠な

液体で、GC分析による残存モノマー量は0.9%、粘度は990ポイズ(23℃)であった。

得られた重合体を、全末端の80%が



子量が8200の反応性シリコン末端プロピレンオキシド重合体と、重量比で2:1、1:1、および1:2の割合で、スバテラを使用し充分混練したが、系は半透明状態で、室温で1週間静置するといずれも2層に分離した。

一方実施例5に記載された本発明による反応性シリコン官能基を有する有機重合体の存在下に、請求の範囲に記載された組成の単量体を重合させる方法では、得られる重合体は透明であり、層分離は起こすことはなかった。

#### 実施例 17

実施例4で得られた本発明による重合体100gに対し、ジオクチルフタレート20g、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤1g、ヒンダードアミン系光安定剤1g、ジブチル錫ジラウレート2g、ラウリルアミン0.5gを添加して充分に混練する。脱泡を行なった後、厚さ約3mmのシートを作成し、20℃、50%RH雰囲気下で3日間、続いて50℃で3日間養生を行ない、シート状硬化物を得る。同硬化物シートをサンシャインウエザロメーター(スガ試験機製)に投入し、表面耐候性の評価を行なった。

同じ条件で行った、全末端の80%が

37

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}- \end{array}$$
 基である平均分子  
 量が8200の反応性シリコン末端プロピレンオキ

38

シド重合体の場合は、500時間照射時点で表面にヘアクラックの発生が見られたが、本発明による重合体を使用した本実施例の場合は1000時間経過しても異常は認められなかった。